# Über die thermische Umwandlung des Anthophyllits $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$, über die Polymorphie des Magnesiummeta-Silikats und über den Mechanismus der Umwandlung von Anthophyllit und Talk beim Erhitzen

**Inaugural-Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

**Gerhard Rogge**

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 25. 1. 1939

Tag der Promotion: 27. 2. 1939

N 120

Referenten: Prof. Dr. Thilo
Prof. Dr. Tiede

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

## Einleitung.

Die bisher*) bei der thermischen Umwandlung des Talks $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ gemachten Beobachtungen haben noch zu keiner einheitlichen Deutung der dabei vor sich gehenden Prozesse geführt. Um neues Material beizubringen, erschien es zunächst nützlich, das Verhalten des seiner Zusammensetzung nach dem Talk nahestehenden Minerals, des Anthophyllits $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$, unter ähnlichen Bedingungen zu untersuchen. Es war zu erwarten, daß der seinem Krystallbau nach einfachere Anthophyllit — er enthält als Anionen im Gitter nur Doppelketten aus $SiO_4$-Tetraedern, während der Talk unendlich ausgedehnte $SiO_4$-Tetraederschichten als Anionen enthält — einen besseren Einblick in den Umwandlungsmechanismus gestatten würde, als es bei dem komplizierter aufgebauten Talk der Fall ist. Daß diese Vermutung zutrifft und daß es möglich ist, zumindest bei einigen der bisher bekannt gewordenen Umwandlungen von wasserhaltigen Silikaten, einen Einblick in den Umwandlungsmechanismus zu erhalten, soll im folgenden gezeigt werden.

## I. Die thermische Umwandlung des Anthophyllits.

### 1) Das Ausgangsmaterial und seine Zusammensetzung.

Für die Untersuchungen wurde ein Anthophyllit $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$ aus Upper Providence, U. S. A., verwendet (Lieferung der Fa. F. Krantz, Bonn). Das Mineral besteht aus ziemlich weichen, rosettenartig verwachsenen Nadeln von 5—10 mm Länge. Es ist in eine Gangart von Eisenoxyd eingebettet und enthält Einschlüsse von Magneteisenstein. Zur Aufbereitung wurde der Anthophyllit in einer Porzellanreibschale zerkleinert und 2-mal 15 Min. mit heißer 2.5-*n*. Salzsäure behandelt. Der Rückstand bestand aus weißem, faserigem Material und aus groben, durch $Fe_3O_4$ verunreinigten Bestandteilen. Der Rückstand wurde mit Wasser geschlämmt und der feine weiße Anteil mit Aceton nachgewaschen und getrocknet. Er erwies sich unter dem Mikroskop als einheitlich und wurde daher als rein angesehen und für die Versuche benutzt.

Die chemische Analyse ergab die in Tafel 1 angegebene Zusammensetzung. Zur Berechnung des Atomverhältnisses wurde von der wasserfreien Substanz ausgegangen, da, wie später gezeigt wird, der Gesamtwassergehalt nicht vollständig als Konstitutionswasser vorliegt, sondern z. Tl. schon vor dem eigentlichen Zersetzungspunkt des Anthophyllits abgegeben wird. In einem Mol. entwässertem Anthophyllit $Mg_7Si_8O_{23}$ wurden 23 Sauerstoffatome angenommen und darauf die übrigen Bestandteile bezogen. Die Ausrechnung ergab die ebenfalls in Tafel 1 angegebenen Atomverhältnisse. Berücksichtigt man, daß das Aluminium an Stelle des Siliciums im Gitter

*) VII. Mitteil. vergl. E. Thilo, B. **70**, 2373 [1937].

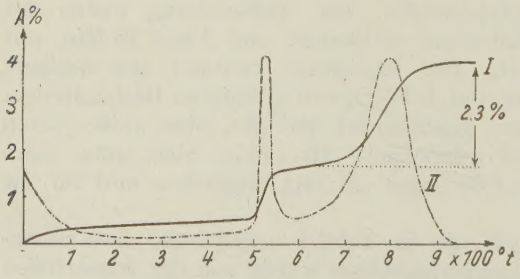
eingebaut sein wird, so geben diese beiden zusammen angenähert 8 Atome (Si: 7.6; Al: 0.35; Summe: 7.95). Magnesium, Eisen und die anderen Kationen zusammen 7 Atome (Mg: 5.96; Fe: 0.87, Ca: 0.064; Ni: 0.023; K: 0.051; Summe: 6.97). Die von B. E. Warren und D. I. Modell[1]) für den Anthophyllit angegebene Formel $Mg_6Fe(Si_8O_{22})(OH)_2$ stimmt also auf das benutzte Material recht gut.

Tafel 1.

| | Ergebnis der Analyse: | | Verhältnis der Atome auf 23 O-Atome bezogen |
|---|---|---|---|
| | 1. Best. | 2. Best. | |
| Glühverlust | 3.67 % | 3.77 % | |
| $K_2O$ | 0.29 | 0.29 | 0.051 |
| $SiO_2$ | 55.88 | 55.99 | 7.6 |
| FeO | 7.60 | 7.52 | 0.87 |
| $Al_2O_3$ | 2.21 | 2.15 | 0.35 |
| NiO | 0.20 | 0.17 | 0.023 |
| MnO | — | — | — |
| $TiO_2$ | — | — | — |
| CaO | 0.44 | 0.42 | 0.064 |
| MgO | 29.22 | 29.42 | 5.96 |
| F | — | — | — |
| Glühverlust im $H_2$-Strom | 4.70 | 4.70 | (2.04) |
| Summe | 100.54 | 100.70 | |
| Wasserverlust über 600° | 2.30 | 2.30 | 1.00 |

## 2) Die Wasserabgabe beim Erhitzen.

Erhitzt man den Anthophyllit, so gibt er bis 500° kontinuierlich langsam Wasser ab. Bei 520° verliert das Mineral dann sprunghaft nahezu die Hälfte seines Wassergehalts. Gleichzeitig verfärbt sich die Substanz und wird einheitlich rotbraun. Das im Anthophyllit enthaltene zweiwertige Eisen hat sich auf Kosten des Wassers oxydiert. Der Gewichtsverlust ist deshalb kleiner als dem Wassergehalt entspricht. Beim weiteren Erhitzen tritt die ursprüngliche Kontinuität in der Wasserabgabe wieder ein, bis bei etwa 800° eine erneute, stärkere Wasserabgabe stattfindet. Bei 900° ist die Entwässerung vollständig. Die Entwässerungskurve ist in Abbild. 1 als Kurve I gezeigt. Die Kurve II (überhöht gezeichnet) stellt den Differentialquotienten $\Delta A/\Delta t$ für jeden Punkt der Kurve I dar. Man sieht deutlich bei 520° und bei 800° die beiden Maxima der Wasserabgabe. Die Zahlenwerte für die Bestimmung der Wasserabgabe sind in Tafel 2 angegeben. Die Probe wurde bei der jeweils angewandten Temperatur auf 0.2 mg konstant gemacht.



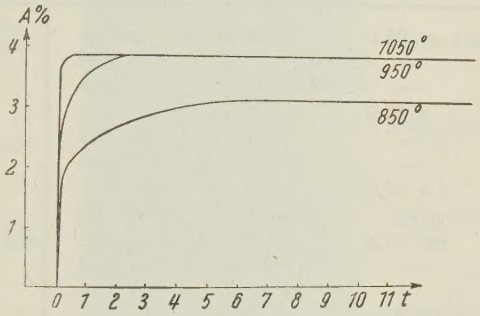

Abbild. 1. Entwässerungskurven von Anthophyllit.

[1]) Ztschr. Kristallogr. **75**, 161 [1930].

Tafel 2.
Beobachtungswerte zur Entwässerungskurve.
Einwaage: **1.2531 g.**

| Temperatur | Gewichtsverlust in mg | Gewichtsverlust in % | Summe der % | Dauer des Erhitzens |
|---|---|---|---|---|
| 120 | 3.6 | 0.29 | 0.29 | 2 Stdn. |
| 425 | 1.8 | 0.14 | 0.43 | 9 „ |
| 490 | 0.6 | 0.05 | 0.48 | 20 „ |
| 555 | 13.2 | 1.06 | 1.54 | 39 „ |
| 620 | 1.6 | 0.13 | 1.67 | 25 „ |
| 730 | 4.2 | 0.33 | 2.00 | 66 „ |
| 800 | 14.0 | 1.12 | 3.12 | 50 „ |
| 890 | 9.3 | 0.74 | 3.86 | 45 „ |
| 950 | 0.7 | 0.06 | 3.92 | 2 „ |

Die Entwässerungsisothermen des Anthophyllits (s. Abbild. 2) erwiesen sich als vollkommen analog zu denen, die K. Spangenberg und H. Achenbach[2]) am Hydrargillit und später E. Thilo und H. Schünemann[3]) am Pyrophyllit beobachteten. Bei 1050° ist die Entwässerung bereits nach 20 Min. vollständig, während bei 950° schon 2 Stdn. erforderlich sind und bei 850° ein Endwert überhaupt nicht erreicht wird.




Abbild. 2.
Entwässerungsisothermen von Anthophyllit.

Die Entwässerungskurve (Abbild. 1) zeigt zwei Maxima der Wasserabgabe. Eine ganz ähnliche Erscheinung bemerkten E. Posnjak und N. L. Bowen[4]) am Tremolit ($Mg_5Ca_2(Si_8O_{22})(OH)_2$), dem kalkhaltigen Verwandten des Anthophyllits. Sie erklärten die Sonderheit damit, daß das bei 500° entweichende Wasser als im Mineral adsorbiert und nur das bei 800° entweichende Wasser als Konstitutionswasser anzusehen sei. Dieselbe Erklärung dürfte beim Anthophyllit aus zwei Gründen ebenfalls zutreffen. Erstens zeigt ein bis gerade über das Maximum der ersten Wassergabe hinaus erhitzter Anthophyllit im Röntgenbild dem nicht erhitzten gegenüber keinerlei Unterschiede. Zum zweiten entspricht dem zweiten Sprung bei 800° in der Entwässerungskurve sehr gut gerade der für ein Mol. Konstitutionswasser theoretisch erforderliche Wert von 2.3%. In Abbild. 1 ist dies durch die punktierte Linie dargestellt. Da die Oxydation des Eisens bereits während der Abgabe von Wasser bei 500° vollständig herbeigeführt ist (s. unten), braucht sie bei der Berechnung des wahren Wasserverlustes über 600° nicht mehr berücksichtigt zu werden. Die gefundene Gewichtsabnahme bei dieser Temperatur ist daher direkt als Wassergehalt anzusehen.

Die Menge des adsorbierten Wassers ist bei Anthophylliten verschiedener Fundstätten keineswegs konstant. Die im folgenden Abschnitt noch näher

[2]) Chem. d. Erde, III, 1931. [3]) Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **230**, 321 [1937].
[4]) Amer. Journ. Science **22**, 203 [1931].

beschriebenen, aus Kontrollgründen ebenfalls untersuchten Mineralien wiesen folgende Glühverluste auf:

$A_1$: 5.11 % $A_2$: 3.82 % $A_3$: 6.17 % $A_4$: 5.62 %.

Da die Gesamtwasserbestimmung durch den Glühverlust wegen der Oxydation des zweiwertigen Eisens stets zu klein erscheint, wurde der wirkliche Gesamtwassergehalt durch Erhitzen im Wasserstoffstrom bestimmt. Es ergab sich ein Verlust von 4.70 %. Unter der Annahme, daß alles im Anthophyllit enthaltene FeO beim Glühen zu $Fe_2O_3$ oxydiert wurde, erhält man für den Glühverlust statt 3.72 % einen solchen von 4.56 %, wenn auf zweiwertiges Eisen zurückgerechnet wird. Falls das FeO beim Entwässern im Wasserstoff-

Tafel 3.

Linienlagen auf dem Film des bei 1050° geglühten Anthophyllits $P_4$.

Intensitäten sind angegeben durch:

sst = sehr stark st = stark s = schwach

ss = sehr schwach sss = äußerst schwach d = diffus

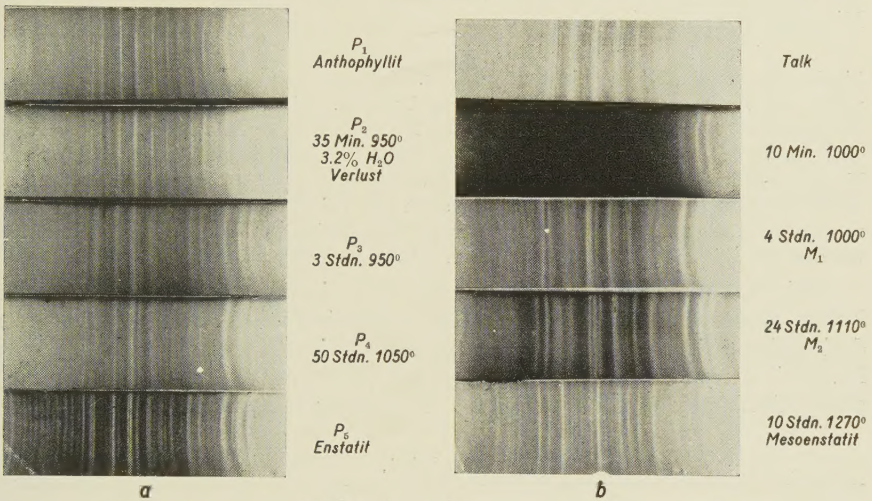
| Anthophyllit 50 Stdn. 1050° | Enstatit (Bamle) | Anthophyllit | Anthophyllit 50 Stdn. 1050° | Enstatit (Bamle) | Anthophyllit |
|---|---|---|---|---|---|
| ss 25.1 | ss 25.0 | s 24.8 | — | ss 66.2 | ss 66.1 |
| — | — | st 30.6 | ss 68.4 | s 68.0 | s 67.8 |
| — | — | st 31.6 | ss 69.4 | s 69.5 | — |
| s 31.9 | s 32.1 | — | — | — | ss 69.9 |
| — | — | ss 32.5 | ss 70.7 | s 70.4 | — |
| — | — | st 33.5 | — | — | ss 71.6 |
| s 34.0 | s 34.0 | — | ss 72.7 | ss 72.5 | — |
| — | ss 34.8 | sst 34.8 | — | — | st 73.6 |
| sst 35.5 | sst 35.5 | — | s 74.0 | ss 74.2 | — |
| — | — | st 36.1 | ss 75.1 | ss 75.3 | s 75.5 |
| — | — | sst 37.0 | — | — | ss 76.5 |
| s 38.1 | sss 37.8 | — | — | — | s 77.6 |
| — | ss 38.4 | — | — | — | ss 78.7 |
| sst 39.3 | sst 39.2 | ss 39.1 | st 79.2 | s 79.1 | — |
| — | sss 39.9 | s 39.9 | — | — | st 79.7 |
| s 40.6 | — | — | — | — | sst 80.4 |
| — | — | s 41.2 | sst 81.5 | st 81.5 | — |
| s 41.8 | s 41.7 | — | sst 82.7 | st 82.5 | — |
| — | — | s 42.3 | — | — | sss 83.7 |
| — | — | s 44.0 | ss 84.7 | sss 84.7 | ss 84.7 |
| std 44.7 | st 44.8 | s 44.7 | ss 86.4 | ss 86.2 | sst 86.2 |
| std 45.8 | st 45.7 | sss 45.4 | — | — | sss 87.7 |
| — | st 46.1 | — | st 88.3 | st 88.3 | — |
| — | — | ssd 49.1 | — | s 89.3 | — |
| — | — | ssd 50.1 | — | — | ss 90.5 |
| — | — | ssd 51.1 | sss 91.2 | ss 91.2 | — |
| — | — | sd 53.3 | sss 93.1 | ss 92.9 | — |
| — | — | sd 53.9 | — | — | st 93.4 |
| s 54.4 | s 54.4 | — | — | — | ss 94.3 |
| s 55.1 | s 55.0 | — | st 95.8 | st 95.8 | ss 95.8 |
| ss 56.1 | ss 56.0 | ss 55.8 | — | s 96.6 | st 96.9 |
| s 57.4 | ss 57.2 | ss 57.0 | s 97.1 | ss 97.4 | — |
| ss 58.4 | s 58.3 | ss 58.1 | — | sss 98.4 | s 98.4 |
| s 59.3 | s 59.2 | — | st 99.9 | st 99.8 | sss 100.0 |
| — | sss 63.6 | s 63.7 | s 101.8 | s 101.5 | — |
| s 65.8 | ss 65.6 | — | ss 103.8 | s 104.0 | sss 103.9 |

strom bis zum Metall reduziert worden wäre, so hätte man einen Höchstgewichtsverlust von 6.24 % zu erwarten. Da die erste Annahme mit dem im Wasserstoffstrom bestimmten Wert gut übereinstimmt, kann man annehmen, daß der wirkliche Wassergehalt gleich dem Glühverlust im Wasserstoffstrom ist.

3) Die Vorgänge im Krystallgitter beim Entwässern.

Um festzustellen, welche Umwandlungen das Gitter des Anthophyllits beim Entwässern durchmacht, wurden von verschiedenen vollständig und unvollständig entwässerten Proben Debye-Scherrer-Aufnahmen gemacht und mit geeigneten Standardaufnahmen verglichen.

Die benutzte Röntgenapparatur war eine „Siemens Krystalloflex Feinstrukturanlage". Die Kamera hatte einen Durchmesser von 57.3 mm. Gearbeitet wurde mit ungefilterter K-Eisenstrahlung und Schlitzblende.




Abbild. 3. Vorgänge beim Erhitzen von a) Anthophyllit, b) Talk.

Bei 30 kV Spannung und 10 MA wurde durchschnittlich 1 Stde. belichtet. Als Substanzträger dienten dünne Glasstäbchen von 0.3 mm Stärke. Die in den Tafeln angegebenen 2d-Werte sind stets nach der Formel von Hadding auf die Stäbchendicke korrigiert. Den Standardsubstanzen wurde zur Eichung NaCl beigemischt.

Der Vorgang der Entwässerung ist in Abbild. 3a durch die Wiedergabe der Filme von verschieden lange geglühten Proben dargestellt. Es zeigt sich, daß sich der Anthophyllit bei der Wasserabgabe zersetzt und sich dabei in Enstatit umwandelt. $P_1$ ist ungeglühter Anthophyllit, $P_5$ ist (zum Vergleich) Enstatit aus Bamle (Norwegen). $P_2$ ist 35 Min., $P_3$ 3 Stdn. bei 950° geglüht und $P_4$ schließlich 50 Stdn. bei 1050°. Wie man sieht, treten die Linien des Enstatits mit zunehmender Glühdauer immer stärker hervor, und gleichzeitig verschwindet der Anthophyllit. Man kann bei diesem Übergang kein Auftreten einer amorphen Phase beobachten. Das neue Gitter (des Enstatits) scheint sich danach bei dem Wasseraustritt aus dem Gitter des Anthophyllits direkt zu bilden. Daß das wirklich der Fall ist, wird in Teil III der Arbeit bewiesen werden. Die auf Film $P_4$ gemessenen Interferenzen sind in Tafel 3

denen vom natürlichen Enstatit und vom Anthophyllit gegenübergestellt. Man sieht, daß die Aufnahmen von $P_4$ und vom Enstatit aus Bamle weitgehendst übereinstimmen. Eine Linie (40.6) ist nicht unterzubringen.

### 4) Die Angreifbarkeit des entwässerten Anthophyllits durch Kalilauge.

Wie durch die Röntgenaufnahmen festgestellt wurde, tritt beim Erhitzen des Anthophyllits auf 900° nur eine neue Krystallart auf, nämlich der Enstatit. Diese Bildung muß unter gleichzeitiger Abspaltung von Kieselsäure nach dem Schema

$$Mg_7(Si_8O_{22})(OH)_2 \rightarrow 7MgSiO_3 + SiO_2 + H_2O$$

vor sich gehen, und es wurde daher versucht, die tatsächlich frei gewordene Kieselsäure zu bestimmen.

Zu diesem Zweck wurde eine gewogene Menge der geglühten Substanz in einer Platinschale zweimal je $^1/_2$ Stde. mit 4-proz. Kalilauge auf dem Wasserbade behandelt, wobei der Verdampfungsverlust stets ergänzt wurde. Die alkalischen Lösungen wurden durch einen Platintrichter mit Papierfilter in überschüssige Salpetersäure filtriert, um eine Aufnahme von Kieselsäure aus dem Glase zu vermeiden. Anschließend an die Kalilauge-Behandlung wurden die Substanzen wiederum $^1/_2$ Stde. mit verd. Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt, um auch die bei der Laugebehandlung u. U. freiwerdenden Kationen zu lösen. Beide Filtrate, der alkalischen und der sauren Behandlung, wurden vereinigt und hierin Kieselsäure, Eisen und Magnesium bestimmt.

Die Lösungsversuche wurden an verschieden lange und verschieden hoch geglühten Proben ausgeführt. Die Ergebnisse zeigt Tafel 4. In den ersten drei Reihen sind die Prozente an gelöster Kieselsäure, an Eisenoxyd und Magnesiumoxyd angegeben. Man erkennt (Reihe 4), daß, während der ungeglühte Anthophyllit nur zu etwa 3% in Lösung geht, der gerade entwässerte

Tafel 4.

| | ungegl. Antho. | 30 Min. 990° | 4 Stdn. 1000° | 20 Stdn. 1100° | 42 Stdn. 1100° | 100 Stdn. 1100° |
|---|---|---|---|---|---|---|
| % $SiO_2$ | 2.03 | 9.49 | 10.48 | 8.18 | 6.20 | 7.11 |
| % MgO | 0.69 | 5.85 | 3.49 | 2.17 | 1.05 | 1.20 |
| % $Fe_2O_3$ | 0.34 | 3.43 | 1.90 | 2.11 | 1.05 | 0.83 |
| % Summe | 3.06 | 18.77 | 15.87 | 12.46 | 8.30 | 9.14 |
| Mol. $SiO_2$ | 0.34 | 1.58 | 1.74 | 1.36 | 1.03 | 1.18 |
| Mol. MgO | 0.17 | 1.45 | 0.87 | 0.54 | 0.26 | 0.30 |
| Mol. $Fe_2O_3$ | 0.02 | 0.22 | 0.12 | 0.13 | 0.07 | 0.05 |
| % freies $SiO_2$ | 0.87 | 0.78 | 4.53 | 4.16 | 4.22 | 5.00 |
| Bruchteile auf 1 Mol. Theorie | 0.12 | 0.11 | 0.62 | 0.57 | 0.58 | 0.69 |

Anthophyllit sich zu ~19% löst und bei weiterem Erhitzen die Löslichkeit deutlich abnimmt. In den nächsten drei Reihen sind die gelösten Anteile in Molzahlen wiedergegeben. Zur Berechnung des wirklichen Kieselsäure-Überschusses („% freies $SiO_2$") wurde eine, der gelösten MgO-$Fe_2O_3$-Menge

im Verhältnis des Enstatits (1:1) äquivalente Menge Kieselsäure in Abzug gebracht. Die so erhaltenen wahren Prozentzahlen für die freigewordene Kieselsäure sind in der vorletzten Reihe angegeben, und in der letzten Reihe schließlich sind diese Prozentzahlen auf Bruchteile des theoretisch geforderten einen Mol. Kieselsäure umgerechnet (1 Mol.: 7.25%). Man sieht, daß bei den länger geglühten Produkten stets eine gleichbleibende Menge „freier Kieselsäure" von etwa 0.6 Mol. gelöst wird. Eine Ausnahme bildet nur der in der zweiten Spalte angegebene bei 990° eben entwässerte Anthophyllit. Hier ist kein Kieselsäure-Überschuß zu beobachten, sondern die Substanz löst sich im Verhältnis des Anthophyllits, jedoch in viel stärkerem Maße als dieser. Die Röntgenaufnahme dieser Substanz zeigte sehr verschwommene Enstatitlinien. Man kann diesen Befund des Lösungsversuches wohl ohne Bedenken damit erklären, daß die eben sich bildenden Enstatitkrystalle noch außerordentlich klein sind und deshalb dem Angriff der angewendeten Reagenzien noch ebenso wenig Widerstand entgegensetzen wie die freigewordene Kieselsäure.

Merkwürdig erscheint nur die Tatsache, daß sich aus den auf über 990° geglühten Substanzen nur 0.6 Mol. und nicht 1 Mol. Kieselsäure lösen. Dies erklärt sich aber sehr einfach, wenn man bedenkt, daß der Anthophyllit neben den Hauptbestandteilen — FeO, MgO, $SiO_2$ — auch noch 0.3% $K_2O$ und 2.29% $Al_2O_3$ enthält. Diese Metalloxyde werden sich bei einer Umordnung des Gitters selbstverständlich auch an irgendwelchen Reaktionen beteiligen und dabei sicher einen Teil der freigewordenen Kieselsäure binden. Daß nun die hierbei festgelegten Mengen Kieselsäure tatsächlich in der beobachteten Größenordnung von 2.5% (7.25% Theorie — 4.75% beobachtet) liegen können, zeigt folgende Berechnung. Nimmt man an, daß sich aus $K_2O$ und $Al_2O_3$ mit der freien Kieselsäure eine Verbindung mit der Zusammensetzung des Feldspates ($K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$) bildet, so werden hierzu 4.33% $SiO_2$ benötigt. Es dürften sich von dem einen Mol. freier Kieselsäure dementsprechend nicht 0.6 Mol., sondern nur 0.4 Mol. lösen. Nimmt man an, daß sich eine Verbindung $Al_2O_3.SiO_2$ (Sillimanit) bildet, so werden hierzu nur 1.35% $SiO_2$ verbraucht. Es müßten sich dann 0.8 Mol. freie Kieselsäure lösen. Man sieht, daß der beobachtete Wert recht gut in die durch diese Überlegung gegebenen Grenzen hineinpaßt, und somit die Annahme berechtigt ist, daß bei der Reaktion, die beim Entwässern stattfindet, tatsächlich primär 1 Mol. Kieselsäure frei wird.

### 5) Die Veränderungen des Anthophyllits beim Erhitzen bis 1300°.

Bei 900° bildet sich aus dem Anthophyllit, wie gezeigt, Enstatit. Beim weiteren Erhitzen bis 1150° geschieht nichts Neues. Lediglich die Enstatitkrystalle werden größer und die Röntgenaufnahmen dadurch schärfer. Beim Erhitzen über 1180° wird aber dann das Gitter ein zweites Mal umgebildet. Es tritt eine andere Modifikation des Magnesium-metasilikats auf, nämlich die zuerst von H. Haraldsen[5]) beim Erhitzen des Talks beobachtete Form des $MgSiO_3$. Beim Erhitzen bis 1300° tritt dann keine weitere Gitteränderung ein. Die Linien der Röntgenaufnahme der über 1180° gebildeten Modifikation sind in Tafel 5 in Vergleich gesetzt zu den Linien des noch Kieselsäure enthaltenden geglühten Talks[6]). Einige Linien sind nicht unterzubringen. Das

[5]) H. Haraldsen, Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont., Beil.-Bd. **61** Abt. A. 139 [1930]. [6]) E. Thilo, B. **70**, 2374 [1937], Spalte 4 der Tafel.

ist aber keineswegs verwunderlich, da ja der geglühte Anthophyllit nicht mehr völlig rein ist, sondern, wie schon im vorigen Abschnitt angedeutet, noch andere Verbindungen enthalten muß.

Tafel 5.

Linienlagen des 17 Stdn. bei 1250° geglühten Anthophyllits.

| Anthophyllit geglüht | Talk 96h 1250° nach E. Thilo | Anthophyllit geglüht | Talk 96h 1250° nach E. Thilo |
|---|---|---|---|
| ss 26.4 | sss 26.5 | st 68.6 | s 68.6 |
| st 27.3 | st 27.3 | — | sss 69.7 |
| ss 31.0 | sss 31.3 | — | sss 71.5 |
| s 31.9 | s 31.8 | st 72.5 | s 72.2 |
| s 34.4 | s 34.4 | ss 73.0 | s 73.5 |
| sst 35.2 | sst 35.3 | ss 73.8 | sss 74.1 |
| ssd 38.0 | sss 38.3 | ss 74.9 | ss 75.2 |
| st 38.7 | sst 38.7 | sss 76.3 | sss 76.5 |
| ss 40.7 | — | ss 77.6 | s 78.0 |
| st 41.4 | s 41.3 | ss 78.9 | sss 79.2 |
| st 44.3 | st 44.4 | sst 80.4 | st 80.7 |
| st 45.1 | ss 45.0 | ss 81.3 | — |
| s 46.0 | ss 46.1 | sss 82.0 | — |
| st 49.4 | st 49.4 | ss 83.3 | s 83.3 |
| s 51.0 | ss 51.1 | sss 84.3 | sss 84.6 |
| s 51.8 | — | — | ss 87.5 |
| — | ss 52.9 | ss 88.1 | — |
| s 54.1 | ss 54.2 | ss 89.2 | sss 89.6 |
| ss 55.0 | — | s 90.8 | s 91.0 |
| s 55.7 | ss 56.0 | ss 92.8 | ss 93.2 |
| sst 58.5 | st 58.8 | sst 94.3 | st 94.6 |
| sss 60.6 | ss 60.6 | ss 95.7 | sss 95.7 |
| ss 61.6 | sss 61.5 | ss 96.7 | — |
| sss 63.6 | sss 63.9 | sss 98.7 | — |
| s 64.5 | s 64.6 | st 99.8 | s 100.0 |
| sss 65.5 | sss 65.5 | sss101.8 | — |
| ss 67.3 | sss 67.3 | ss103.4 | s 103.6 |

Die an sich so überraschende Bildung von Enstatit und bei höherer Temperatur der Haraldsenschen Modifikation des $MgSiO_3$ ließ zunächst den Gedanken an eine Verunreinigung des zum Versuch benutzten Anthophyllits durch Enstatit aufkommen. Zur Kontrolle wurden vier weitere Anthophyllite herangezogen. Die ersten drei stammten aus: $A_1$: Hermannschlag, Mähren; $A_2$: Grainsville, Georgia, U. S. A., und $A_3$: New-Jersey, U. S. A. Der vierte Anthophyllit stammt aus der Sammlung der Finnland-Exkursion 1930 der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft. Für die freundliche Überlassung einer Probe sei Hrn. Prof. Seifert an dieser Stelle nochmals gedankt. Alle vier Mineralien zeigten, was eine primäre Beimischung von Enstatit zum Anthophyllit ausschließt, das gleiche Verhalten der Enstatitbildung und des weiteren Überganges in die $MgSiO_3$-Modifikation von Haraldsen. Diese eigenartige Umwandlung gab die Veranlassung zur näheren Untersuchung der Beziehungen der Modifikationen des Magnesium-metasilikats zueinander, von der im folgenden berichtet werden soll.

## II. Die Polymorphie des $MgSiO_3$.

### 1) Das Verhalten von $MgO$-$SiO_2$-Mischungen beim Erhitzen und die thermische Umwandlung des Talks bei Temperaturen bis 1250°.

Vergleicht man das eben beschriebene Verhalten des Anthophyllits $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$ mit dem früher*) beschriebenen Verhalten des ähnlich zusammengesetzten Talks $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ bei ihrem Erhitzen, so fällt folgendes auf: Aus dem Anthophyllit entsteht primär, nach Ausweis der Röntgenaufnahmen, durch direkte Umwandlung des Krystallgitters von 900° ab Enstatit, der sich bei höherem Erhitzen von 1180° ab in die von Haraldsen zuerst beobachtete Modifikation des $MgSiO_3$ umlagert. Beim Talk dagegen bildet sich über zunächst nicht genau definierte Zwischenstufen (siehe S. 13 u. S. 17) das Haraldsensche Metasilikat. Einen ersten Hinweis für eine Deutungsmöglichkeit dieses Tatbestandes liefert die rein chemische Formulierung der mit den beiden Mineralien vor sich gehenden Umwandlungen:

1) $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2 \rightarrow 7MgSiO_3 + SiO_2 + H_2O$.
2) $Mg_6Si_8O_{20}(OH)_4 \rightarrow 6MgSiO_3 + 2SiO_2 + 2H_2O$.

Im Fall des Anthophyllits werden bei der Bildung von $7MgSiO_3$ nur 1 Mol. $SiO_2$ und 1 Mol. $H_2O$ frei, während bei der Talk-Zersetzung auf 6 Mol. $MgSiO_3$ 2 Mol. $SiO_2$ und 2 Mol. $H_2O$ aus dem Gitterverband ausgestoßen werden müssen. D. h., die Metasilikat-Bildung aus dem Anthophyllit muß eine kleinere Umänderung im Gitter hervorrufen, als es die Metasilikat-Bildung beim Talk erfordert.

Es lag nahe, anzunehmen, daß der Talk bei der Wasserabgabe zunächst vollständig in seine Komponenten $MgO$ und $SiO_2$ zerfällt, während die Metasilikat-Bildung aus dem Anthophyllit mit einer relativ geringfügigen Umlagerung im Gitter vor sich geht. Gegen diese Annahme, die, wie im letzten Teil dieser Arbeit gezeigt werden wird, den Sachverhalt allem Anschein nach richtig wiedergibt, sprach zunächst eine von Jander[7]) ausgesprochene und vielfach bestätigte Regel, nach der sich aus freiem $MgO$ und freiem $SiO_2$ bei der Reaktion im festen Zustand primär stets Olivin, das Magnesiumorthosilikat $Mg_2SiO_4$, bildet. Eine solche Bildung von Olivin ist aber bei der thermischen Umwandlung des Talks nie beobachtet worden. Um zu einer richtigen Deutung des Umwandlungsmechanismus der beiden genannten wasserhaltigen Mg-Silikate zu kommen, war es daher notwendig, zunächst den Gültigkeitsbereich der Janderschen Regel festzustellen. Tatsächlich ergab diese Untersuchung, daß sie keine allgemeine Gültigkeit beanspruchen kann.

Wohl entsteht aus $MgO$ und $SiO_2$ stets dann zunächst Olivin, wenn beide Komponenten in Pulverform miteinander mechanisch vermengt und dann erhitzt werden. Zum Beweis dessen wurden reinstes $MgO$ (aus $MgCO_3$) und $SiO_2$ (durch Hydrolyse aus $SiCl_4$) im Verhältnis 1 : 1 etwa 5 Stdn. in der Achatmühle verrieben und die Mischung anschließend 6 Stdn. auf 1050° erhitzt. Sowohl eine nach 1 Stde. wie auch eine nach 6 Stdn. Glühen abgenommene Probe zeigten einwandfrei das Röntgenbild von Olivin.

Aber schon K. Hild u. G. Trömel[8]) kamen bei Untersuchungen an $CaO$-$SiO_2$-Mischungen zu dem Schluß, daß der „Grad" der Verteilung einen

[7]) W. Jander u. I. Wuhrer, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **226**, 225 [1936].
[8]) Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **215**, 333 [1933].

großen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ausübt. Bei „grober Vermischung" von CaO und $SiO_2$ fanden sie beim Glühen die Bildung von Calciumorthosilikat $Ca_2SiO_4$, das dann erst sekundär langsam in das Metasilikat, den Wollastonit ($CaSiO_3$), überging. War die Verteilung der Komponenten feiner, so ging die Umbildung des Ortho-silikats rascher vor sich, und zwar um so rascher, je feiner die Verteilung war. Bei feinster Verteilung aber bildete sich aus der Mischung innerhalb von 5 Min. direkt Wollastonit. Ähnlich konnte der Fall bei der Talk-Umwandlung liegen, falls aus dem Talk zunächst die Komponenten in feinster „molekularer" Verteilung entstehen. Tatsächlich erhielten wir auch bei Verwendung fein verteilter MgO-$SiO_2$-Mischungen, wie sie in Fällungen vorliegen, die beim Versetzen von Mg-Salz-Lösungen mit Natriumsilikat entstehen, ganz entsprechende Ergebnisse.

Diese Fällungen wurden folgendermaßen hergestellt: 2 g Magnesiumsulfat ($MgSO_4.7H_2O$) und eine äquivalente Menge Natriumsilikat ($Na_2SiO_3.8H_2O$) wurden in je 200 ccm Wasser gelöst und beide Lösungen möglichst schnell miteinander vermischt. Der sich langsam absetzende weiße, schleimige Niederschlag wurde nach 10 Stdn. Stehen in einem Ultrafiltertiegel abgesaugt und mit Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser keine Sulfatreaktion mehr gab. Die Fällung wurde bei 120° getrocknet und dann gepulvert. Die Analyse ergab das Verhältnis $MgO : SiO_2 = 1.000 : 0.999$. (Dieses Verhältnis 1 : 1 im Niederschlag ist allerdings nur dann zu erreichen, wenn die Komponenten in äquivalenten Mengen angewendet werden. Bei einer Vermischung von $MgSO_4$ und $Na_2SiO_3$ im Molverhältnis 1 : 5 entsteht z. B. eine Fällung der Zusammensetzung $MgO : SiO_2 = 1 : 1.358$.)

Mit der Fällung 1 : 1 wurden nun verschiedene Glühversuche angestellt. Nach 15 Stdn. Glühen bei 500° zeigt die Röntgenaufnahme der Substanz noch keine Linien; die Substanz ist also noch amorph. Eine neue Probe wurde 6 Stdn. bei 950° geglüht. Das Röntgenbild zeigte mehrere recht gut ausgebildete Linien. Das gleiche Bild entsteht auch bei auf 1000° geglühten Substanzproben. Die für diese Linien charakteristische Struktur sei mit $M_1$ bezeichnet. Beim Erhitzen über 1000° bis 1300° bildet sich aus $M_1$ eine neue Krystallart, die die Bezeichnung $M_2$ erhalten möge. Die Unterschiede auf den Röntgenfilmen der beiden Substanzen sind nicht erheblich, aber doch sicher verschieden (s. Abbild. 3b). Die Lagen der Linien der Strukturen $M_1$ und $M_2$ sind in Tafel 6 zusammen mit den Linien von Klinoenstatit angegeben. Es fällt auf, daß das $M_1$-Bild linienarm, das von $M_2$ aber verhältnismäßig linienreich ist; beide sind einander jedoch recht ähnlich. $M_2$ hat außerdem, sofern man nur die Lage der Linien betrachtet, große Ähnlichkeit mit dem Bild von Klinoenstatit. Es unterscheidet sich aber deutlich vom Röntgenbild des Klinoenstatits dadurch, daß die Intensitätsverteilung der Linien bei beiden völlig verschieden ist. Außerdem sind die Debye-Aufnahmen von $M_1$ und $M_2$ stets im ganzen viel schwächer ausgebildet als die vom Klinoenstatit.

Aus dem Auftreten der Krystallarten $M_1$ und $M_2$ beim Glühen fein verteilter MgO-$SiO_2$-Mischungen folgt, daß sich aus den Komponenten nicht unbedingt der Olivin $Mg_2SiO_4$ zu bilden braucht.

Um dem Vorwurf zu begegnen, daß in der Fällung von vornherein eine Verbindung der Zusammensetzung $MgSiO_3$ vorliege, die nur zu krystallisieren brauche, wurde eine, nach dem oben angegebenen Verfahren hergestellte, noch unfiltrierte Fällung in der Hitze mit Kohlendioxyd zersetzt. Eine mögliche, allerdings amorphe Verbindung $MgSiO_3$ wird dabei gespalten, denn

Tafel 6.
Linienlagen auf den Debye-Filmen.

| $M_1$ | $M_2$ | Meso-enstatit | Klino-enstatit | $M_1$ | $M_2$ | Meso-enstatit | Klino-enstatit |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | sss 31.0 | — | sss 31.0 | sd 65.7 | sss 65.7 | — | sss 65.7 |
| — | ss 32.1 | ss 32.0 | sss 31.9 | — | — | — | s 66.6 |
| — | — | — | sss 33.4 | s 68.0 | — | — | ss 68.0 |
| s 34.0 | sss 34.0 | ss 34.4 | st 34.2 | — | sss 68.6 | s 68.7 | — |
| — | sss 34.9 | — | — | — | sss 70.1 | — | — |
| sst 35.5 | sst 35.5 | sst 35.4 | sst 35.4 | — | sss 71.7 | — | — |
| — | — | — | sss 37.1 | — | — | s 72.2 | s 72.3 |
| — | — | ss 37.7 | st 37.9 | — | st 73.1 | sss 73.3 | — |
| — | — | sst 38.7 | — | sst 74.0 | st 74.3 | sss 74.0 | sst 74.2 |
| sst 39.2 | sst 39.2 | — | sst 39.2 | sss 75.2 | sss 75.2 | sss 75.1 | sss 75.2 |
| — | ss 40.5 | sss 40.1 | sss 40.4 | — | - | sss 76.3 | - |
| — | ss 41.8 | s 41.4 | sss 41.7 | — | — | sss 77.8 | — |
| — | — | st 44.5 | — | sst 78.9 | s 79.1 | sss 79.0 | st 79.1 |
| st 44.8 | st 44.9 | — | s 45.0 | — | — | sst 80.6 | — |
| s 45.7 | — | — | — | sst 81.2 | st 81.1 | — | s 81.4 |
| — | ss 46.3 | s 46.1 | st 46.5 | sst 82.6 | — | — | s 82.6 |
| — | sss ?48.0 | — | ss 47.9 | — | st 83.0 | s 83.3 | — |
| — | — | — | sss 48.9 | — | — | ss 87.1 | — |
| — | — | s 49.4 | — | sss 88.0 | sss 87.9 | — | ss 88.0 |
| sss 50.1 | ss 49.9 | — | — | — | sss 89.8 | s 89.4 | sst 89.6 |
| — | — | ss 51.2 | — | st 90.8 | sss 90.9 | s 90.9 | s 91.1 |
| — | sss 51.7 | — | ss 52.0 | — | — | — | ss 92.7 |
| — | sss 52.9 | ss 52.7 | — | — | — | ss 93.1 | — |
| sd 54.4 | ss 54.5 | ss 54.3 | st 54.4 | — | ss 94.3 | sss 94.4 | ss 94.3 |
| — | sss 56.1 | ss 55.9 | — | — | ss 96.0 | — | — |
| ss 57.1 | — | — | s 57.3 | s 97.5 | — | — | s 97.4 |
| ss 58.2 | — | — | — | — | ss 98.8 | — | — |
| — | st 58.6 | sst 58.7 | ss 58.6 | st 99.8 | st 99.9 | st 99.8 | ss 99.7 |
| — | — | — | ss 60.2 | — | — | — | s 100.5 |
| — | — | — | sss ?63.3 | — | — | — | sss 102.2 |
| — | — | st 64.6 | — | — | ss 103.8 | st 103.6 | — |

die Suspension nimmt eine, der Bildung von $MgCO_3$ entsprechende Menge $CO_2$ auf, so daß als feste Substanz nun sicher eine feinst verteilte Mischung von $MgCO_3$ und $SiO_2.nH_2O$ vorliegt. Die feste, gut ausgewaschene Substanz, die mit Salzsäure lebhaft $CO_2$ entwickelt, zeigte beim Erhitzen die gleiche Bildung von $M_1$ und $M_2$, wie die nicht mit $CO_2$ behandelte, ohne daß auch nur Andeutungen für das Auftreten von Olivin vorlagen.

Um die Frage zu klären, ob sich aus Mischungen nur dann Metasilikat bildet, wenn $MgO : SiO_2$ im Verhältnis 1 : 1 vorliegt, wurde eine Fällung hergestellt, die einen großen Magnesiumüberschuß enthielt. Aus dieser Fällung entsteht beim Glühen bei 1050°, sowohl nach $^1/_4$ Stde. wie auch nach 2 Stdn. Glühdauer, einwandfrei Olivin neben Magnesiumoxyd.

Aus den angeführten Versuchen muß daher geschlossen werden, daß die Jandersche Regel in bezug auf den Reaktionsverlauf über die primäre Orthosilikat-Bildung wohl für „grobe" Mischungen zutrifft, daß sie aber ihre Gültigkeit verliert, wenn die Komponenten in genügend feiner Ver-

teilung vorliegen. Daß die als $M_1$ und $M_2$ bezeichneten Substanzen wirklich Metasilikate sind, geht, wie unten gezeigt wird, daraus hervor, daß sie sich direkt in als Metasilikate bekannte Substanzen umlagern lassen und in HCl unlöslich sind.

Nach diesem Befund taucht naturgemäß die Frage auf, in welchem Verhältnis die beiden eben beschriebenen Krystallarten $M_1$ und $M_2$ zu der sich nach Haraldsen aus dem Talk bildenden Form des $MgSiO_3$ stehen. Um dies festzustellen, wurden Talkproben zunächst auf 950° und dann auf 1000° erhitzt und von diesen Proben Debye-Aufnahmen gemacht. Dabei ergab sich das merkwürdige, bisher übersehene Resultat, daß auch beim Glühen von Talk[9]) auf 950° ein Stoff mit einer Struktur auftritt, die mit $M_1$ identisch ist. Bei über 1000° erhitztem Talk entsteht dann ebenfalls, wie aus den Fällungen, ein Stoff mit $M_2$-Struktur (s. Abbild. 3b). Erst bei 1250° geht das $M_2$ aus Talk in Produkte mit dem Röntgenbild der Haraldsenschen Modifikation über.

Um das Verständnis des Weiteren zu erleichtern, muß zunächst die Namengebung der Haraldsenschen $MgSiO_3$-Modifikation besprochen werden. Für diese Substanz sind bisher zwei Namen vorgeschlagen worden. Zunächst[6]) der Name Metatalk, und später von W. Büssem und C. Schusterius[10]) der Name Protoenstatit. Beide Namen sind aber, wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden wird, irreführend. Weitere Untersuchungen ergaben nämlich, daß die $MgSiO_3$-Modifikation von Haraldsen innerhalb gewisser Temperaturgrenzen vollkommen stabil ist, und daß ihr Existenzgebiet zwischen dem des Enstatits und dem des Klinoenstatits liegt. Es sei deshalb diese Modifikation, um ihre Mittelstellung zu kennzeichnen, von nun an als Mesoenstatit bezeichnet.

Das nächstliegende Problem war nun: Weshalb wandelt sich $M_2$ aus Talk bei 1250° in Mesoenstatit um, während $M_2$ aus der Fällung bis 1300° unverändert bleibt? Der Verdacht fiel auf eine Mineralisatorwirkung der Verunreinigungen des Talks. Besonders die Anwesenheit des Eisens als Hauptverunreinigung konnte für die stattfindende Umwandlung in Mesoenstatit verantwortlich sein. Um diesen Verdacht zu bestätigen, wurde eine eisenhaltige Fällung hergestellt. $MgSO_4.7H_2O$ und $FeSO_4.7H_2O$ wurden in einem derartigen Verhältnis gelöst, daß sich Mg : Fe in der Fällung wie 6 : 1 verhielten. Mit einer äquivalenten Menge von $Na_2SiO_3$ gefällt, entstand ein blaugrüner Niederschlag, der beim Trocknen ockerbraune Farbe annahm. Mit dieser Substanz wurden ebenfalls Glühversuche bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Es zeigte sich, daß bei 950° $M_1$ und daneben $Fe_2O_3$ auftreten. (Das $Fe_2O_3$ stammt aus dem beim Trocknen entstandenen dreiwertigen Eisen.) Über 1000° entstand $M_2$, ebenfalls neben $Fe_2O_3$. Nach dem Glühen bei 1100° aber hatte sich dieses Produkt mit $M_2$-Struktur bereits in reinen Mesoenstatit verwandelt; in die Form also, die sich aus dem Talk erst bei 1250° bildet. Der größere Eisengehalt hat hier offensichtlich die Umwandlungstemperatur stark herabgesetzt. Daß Haraldsen bei seinen Versuchen mit Talk die beiden Formen $M_1$ und $M_2$ nicht beobachtet hat, dürfte wohl sicher auf dem relativ großen FeO-Gehalt (1.41 %) des von ihm be-

[9]) Der hier verwendete Talk war der schon früher benutzte (Thilo[19])), sehr eisenarme Talk mit nur 0.67 % FeO-Gehalt.

[10]) Wiss. Veröff. Siemenswerken, Bd. XVII, 1, 64 [1938]. (Diese Arbeit wird im folgenden als „B. u. S." zitiert.)

nutzten Minerals beruhen. — Auf eine ähnliche Beeinflussung des Umwandlungspunktes von Metasilikaten durch den Eisengehalt weisen übrigens N. L. Bowen und I. F. Schairer[11]) hin. Sie stellten fest, daß Umwandlungen in der Enstatit-Hypersthen-Reihe vom Eisengehalt abhängig sind, und zwar derart, daß es für jeden Eisengehalt eine tiefste Temperatur gibt, unterhalb welcher keine Umwandlung mehr stattfindet. — Um festzustellen, ob diese Eigenschaft nur dem Eisen zukommt oder ob auch andere Ionen zum gleichen Erfolg führen, wurde eine neue Mischung hergestellt, die nur an Stelle von Eisen eine entsprechende Menge Aluminium enthielt. Aus dieser Fällung entstand bei 1250° kein Mesoenstatit, sondern nur $M_2$, dessen Gitter der reinen $M_2$-Modifikation gegenüber allerdings stark aufgeweitet war, was aber bei dem größeren Ionenradius von Al gegenüber dem von Si, an dessen Stelle es in das Gitter eintreten dürfte, erklärlich ist.

2) Die Beziehungen der $MgSiO_3$-Modifikationen zueinander.

Im vorigen Abschnitt wurden drei Formen beschrieben, in denen das Mg-Metasilikat auftreten kann. Für diese drei Krystallarten wurden die Bezeichnungen $M_1$, $M_2$ und Mesoenstatit eingeführt. Sie bilden sich beim Zerfall des Talks und aus gefällten $MgO.SiO_2$-Präparaten je nach Temperatur und Beimischung. Mit diesen Krystallarten sind aber die Möglichkeiten für das Auftreten des Mg-Metasilikates noch nicht erschöpft. Der rhombische Enstatit, die Form, in der das $MgSiO_3$ normalerweise in der Natur vorkommt, wurde bereits im ersten Teil der Arbeit erwähnt. Es wurde dort seine Bildung, aus Anthophyllit durch Erhitzen über den Entwässerungspunkt hinaus, beschrieben. Schließlich ist noch der Klinoenstatit als weitere Modifikation bekannt. Er wurde bisher meist als die einzige, bei allen Temperaturen stabile Form des Mg-Metasilikats angegeben, in die sich sowohl der Enstatit (E. T. Allen, F. E. Wright und I. K. Clement[12])), als auch der Mesoenstatit (B. u. S.[10])) monotrop umwandelt. N. L. Bowen u. I. F. Schairer[13]) halten dagegen den Enstatit für die unterhalb 1140° stabile $MgSiO_3$-Modifikation und die Beziehung Enstatit⇌Klinoenstatit für enantiotrop.

Zur Klärung der Beziehungen dieser fünf verschiedenen Formen zueinander wurden nun die im folgenden beschriebenen Versuche angestellt, bei denen sich eindeutig ergab, daß die drei Formen Enstatit, Mesoenstatit und Klinoenstatit jede für sich stabile Modifikationen mit scharfen Umwandlungspunkten sind. Es wurde zunächst untersucht, wie sich die am längsten bekannten Formen, der Enstatit und der Klinoenstatit, beim einfachen Erhitzen verhalten. Als Enstatit wurde der im ersten Teil schon erwähnte Enstatit aus Bamle benutzt. Bei der Aufarbeitung durch Schlämmen wurden zwei Fraktionen erhalten, eine grob-krystallisierte und eine feine Fraktion, deren Röntgenbilder beide das Vorliegen von reinem Enstatit anzeigten. Trotz dieser Identität verhielten sich aber beide Fraktionen beim Erhitzen verschieden. Der grobe Enstatit wandelte sich bei einer Temperatur über 1270° direkt in Klinoenstatit um. Aus der leichten Fraktion entstand jedoch bei 1250° Mesoenstatit, also die bei der Umwandlung des Talks und bei den Fällungen ebenfalls bei 1250° auftretende Modifikation; erst bei höherer

[11]) Amer. Journ. Science [5] **24**. 177 [1932].
[12]) Amer. Journ. Science [4] **22**, 385 [1906].
[13]) Amer. Journ, Science **29**, 151 [1935].

Temperatur (1300°) oder nach Zugabe geeigneter Mineralisatoren wandelt sich aber dieser Mesoenstatit auch in Klinoenstatit um. Das heißt: Aus grobem Enstatit bildet sich bei genügend hohen Temperaturen direkt die bisher allein als stabil angesehene Modifikation des $MgSiO_3$, der Klinoenstatit; die Form des Mesoenstatits wird übersprungen. Aus feinem, vielleicht zum kleinen Teil zersetzten Enstatit, bildet sich zunächst der bisher für instabil gehaltene Mesoenstatit, aber schließlich aus diesem ebenfalls Klinoenstatit. Ein ähnliches Verhalten ist seit langem für die Umwandlung vieler Silikate und besonders für die Umwandlung der $SiO_2$-Modifikationen ineinander, nach den Untersuchungen von C. N. Fenner[14]), bekannt. Beim Erhitzen von Quarz auf eine Temperatur oberhalb seines Umwandlungspunktes bildet sich nicht der bei der betreffenden Temperatur stabile Tridymit, sondern die bei höheren Temperaturen stabile Cristobalitform. Der Tridymit ist aus dem Quarz nur mit Hilfe eines Mineralisators darzustellen. Als geeigneter Mineralisator für die $SiO_2$-Modifikationen ist das Lithiumfluorid bekannt.

Es wurde daher versucht, auch aus der groben Enstatit-Fraktion mit Zusatz von 3% LiF Mesoenstatit herzustellen. Der Versuch gelang, und es stellte sich ferner heraus, daß bei LiF-Zusatz die Umwandlung des Enstatits in die Mesoform bereits bei wesentlich tieferer Temperatur vor sich geht. Schon bei 990° und 4% LiF-Zusatz bildete sich in kurzer Zeit (2 Stdn.) Mesoenstatit. Der Mesoenstatit blieb bis 1260° unverändert und wandelte sich trotz der Gegenwart von Lithiumfluorid erst bei Temperaturen über 1270° langsam in Klinoenstatit um. Da somit der Mesoenstatit eine $MgSiO_3$-Modifikation zu sein schien, die ihr Existenzgebiet zwischen dem Enstatit und dem Klinoenstatit hat, wurde versucht, ob auch eine Rückverwandlung des Klinoenstatits und des Mesoenstatits möglich sei. Diese findet statt. Klinoenstatit wurde mit 3% LiF vermischt und 6 Stdn. auf eine Temperatur von 1150° gebracht. Nach dieser Zeit war die Umwandlung in Mesoenstatit vollständig. Ebenso wurde ein mit 4% LiF vermischter Mesoenstatit auf 790—810° erhitzt. Nach mehreren Stunden war auch hier eine Rückverwandlung in Enstatit eingetreten, was ja auch schon früher (vergl. Thilo*)) beobachtet wurde. Durch diese Befunde ist erwiesen, daß, entgegen anderen Annahmen, nicht nur der Klinoenstatit, sondern auch der Enstatit und der Mesoenstatit stabile, ineinander umwandelbare enantiotrope Modifikationen des Mg-Metasilikats darstellen.

Noch nicht geklärt ist bisher lediglich die Frage, wie die beim Zerfall des Talks zuerst gebildeten Krystallarten $M_1$ und $M_2$ in das System Enstatit-Mesoenstatit-Klinoenstatit einzuordnen sind. Hierbei verschafften ebenfalls Glühversuche mit LiF-Zusatz Klarheit. Sowohl $M_1$ wie auch $M_2$ geben beim Erhitzen mit 3% LiF bei 1000° Mesoenstatit. Die Rückverwandlung von Enstatit oder Mesoenstatit in $M_1$ oder $M_2$ mit LiF gelang bisher nicht; $M_1$ und $M_2$ stellen also vielleicht wirklich instabile Formen des Mg-Metasilikats dar.

Neben Versuchen mit LiF als Mineralisator wurden auch solche mit $Na_2WO_4$-Zusätzen ausgeführt. Bei kleinen Zusätzen von 3—5% ändert sich gegenüber den Ergebnissen mit LiF nichts, soweit es sich um die Umwandlung von Mesoenstatit in Klinoenstatit und umgekehrt handelt. Die Umwandlung Mesoenstatit → Enstatit ließ sich mit $Na_2WO_4$ bisher aber nicht eindeutig feststellen. Wurden, wie es C. N. Fenner[14]) bei seiner Umwandlung

[14]) Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **85**, 133 [1914].

des Quarzes angibt, die umzuwandelnden Stoffe mit einem großen Überschuß an $Na_2WO_4$ geschmolzen, so trat Reaktion mit der Schmelze ein.

Eine andere Art der Beeinflussung der Umwandlungstendenz, wie sie bei dem Mineralisator in Frage kommt, scheint bei den eisenhaltigen Fällungen vorzuliegen. Die Umwandlungstemperatur der geglühten $MgSiO_3$-Fällungen in die Mesoform konnte (s. S. 14) durch Zugabe von Eisen stark herabgesetzt werden. Hier wird das Eisen wohl direkt in das Gitter eintreten, was aus einem Versuch hervorzugehen scheint, bei dem zu einer geglühten Fällung, die aus $M_2$ bestand, nachträglich etwas Eisenoxyd beigemischt wurde. Beim darauffolgenden Glühen fand keine Umwandlung in Mesoenstatit statt. Andere Versuche, die Umwandlung durch Beimischen von Kalifeldspat oder von Natriumsilikat zu beschleunigen, führten bisher zu keinem Erfolg und wurden nicht weiter verfolgt.

Um eine Eingrenzungsmöglichkeit für die Temperaturen zu erhalten, bei denen sich die verschiedenen $MgSiO_3$-Modifikationen ineinander umwandeln, wurde eine Reihe von Erhitzungsversuchen durchgeführt, deren Ergebnisse z. Tl. in Tafel 7 angeführt sind. (Es bedeuten: E = Enstatit; M = Mesoenstatit; K = Klinoenstatit; O = Olivin, und mit $M_1$ und $M_2$ sind die auf S. 350 beschriebenen $MgSiO_3$-Modifikationen bezeichnet.)

Tafel 7.

| Ausgang | Zusatz | Temp. in ° | Zeit Stdn. | Ergebnis |
|---|---|---|---|---|
| M | 5% LiF | 780 | 4 | E |
| M | 5% LiF | 800 | 4 | E + M |
| E | 3% LiF | 850 | 4 | E |
| E | 3% LiF | 900 | 3 | E |
| E | 3% LiF | 900 | 28 | E |
| M | 3% LiF | 900 | 28 | E |
| E | 10% LiF | 990 | $4^1/_2$ | M + E |
| E | 5% LiF | 1000 | 2 | M |
| $M_1$ | 5% LiF | 1000 | 3 | M |
| $M_2$ | 5% LiF | 1020 | 3 | M |
| E | 4% $Na_2WO_4$ | 1150 | 5 | M |
| E | 3% LiF | 1150 | 1 | M |
| M | 3% LiF | 1150 | 4 | M |
| K | 3% LiF | 1150 | 6 | M |
| O + $SiO_2$ | ohne | 1170 | 50 | M |
| E | ohne | 1250 | 24 | M |
| M | 3% LiF | 1250 | 2 | M |
| E | ohne | 1270 | 24 | K |
| E | ohne | 1300 | $2^1/_2$ | K |
| M | 3% LiF | 1300 | $1^1/_2$ | K + M |

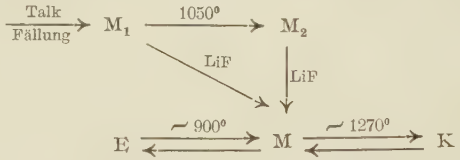
Aus diesen Versuchen ergab sich, daß der Mesoenstatit bei Temperaturen von 900° an abwärts bei Zusatz von LiF in Enstatit übergeht. Von 990° aufwärts bis 1250° entsteht aus allen $MgSiO_3$-Modifikationen Mesoenstatit. Von 1270° aufwärts bildet sich stets Klinoenstatit. Versuche, innerhalb des Temperaturgebietes zwischen 900° und 990° eine Umwandlung von Mesoenstatit in Enstatit, oder von Enstatit in Mesoenstatit herbeizuführen, waren bisher erfolglos. Die Umwandlungsgeschwindigkeit und der Unterschied im

Energieinhalt von Mesoenstatit und Enstatit sind offenbar so klein, daß diese Umwandlungen in der Nähe des Umwandlungspunktes, der bei etwa 900° liegen dürfte, erst nach längerem Erhitzen stattfinden.

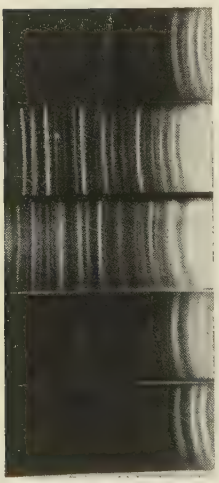
Aus diesen Versuchen läßt sich demgemäß der Umwandlungspunkt Enstatit ⇌ Mesoenstatit zu nahe bei 900°, der Umwandlungspunkt Mesoenstatit ⇌ Klinoenstatit zu nahe bei 1270° angeben.

Es lag nicht im Rahmen dieser Arbeit, diese Umwandlungspunkte genauer festzulegen. Um dies tun zu können, wäre es vorerst notwendig, den Einfluß zu ermitteln, den geringe Mengen von Fremdbestandteilen im $MgSiO_3$ auf die Umwandlungen haben. Weitere Versuche müssen darüber Auskunft geben.

Die Beziehungen zwischen den $MgSiO_3$-Modifikationen sind der Übersichtlichkeit halber in Abbild. 4 noch einmal graphisch wiedergegeben. Außerdem gibt Abbild. 5 die Modifikationen im Röntgenbild wieder. Die Lagen der Debye-Linien sind aus den Tafeln 3 und 6 zu ersehen.




Abbild. 4. Die Beziehungen der $MgSiO_3$-Modifikation zueinander.



Abbild. 5. Debye-Aufnahmen von a) Enstatit, b) Mesoenstatit, c) Klinoenstatit, d) $M_1$-Modifikation, e) $M_2$-Modifikation des $MgSiO_3$.

Zur Darstellung der einzelnen Modifikationen haben sich die folgenden Verfahren bisher am geeignetsten erwiesen:

*a* Mesoenstatit läßt sich leicht aus Enstatit durch 6-stdg. Erhitzen mit 3% LiF auf eine Temperatur

*b* von 1150° herstellen; Klinoenstatit bildet sich aus Enstatit oder aus Mesoenstatit mit 3% LiF-Zusatz durch 24-stdg. Erhitzen auf 1300°; Enstatit aus

*c* Mesoenstatit durch Erhitzen mit 5% LiF bei 790° Die instabilen Formen $M_1$ und $M_2$ lassen sich nur aus Fällungen oder durch Zersetzen von eisenarmem Talk

*d* bei 950° bzw. 1100° erhalten.

Nachdem so die Beziehungen der $MgSiO_3$-Modifikationen zueinander klargelegt sind, sei kurz auf

*e* die Beobachtungen derjenigen Autoren eingegangen, die zur Identifizierung der $MgSiO_3$-Präparate ebenfalls Röntgenaufnahmen benutzten. Bezüglich der älteren Literatur sei auf die Zusammenstellungen bei Doelter[15]), W. Eitel[16]) und in der Arbeit von B. u. S.[10]) verwiesen. Nach Beobachtungen von O. Krause u. A. Leroux[17]) und solchen von B. u. S. (s. Tafel 1, S. 89)[10]) soll sich aus Talk bei 900—1000° Klinoenstatit bilden. Nach den hier beschriebenen Befunden kann dies aber nicht mög-

[15]) Handbuch der Mineralchemie.
[16]) Physikalische Chemie der Silikate **1929**, S. 289 ff.
[17]) Ber. dtsch. keram. Ges. **10**, 94 [1929].

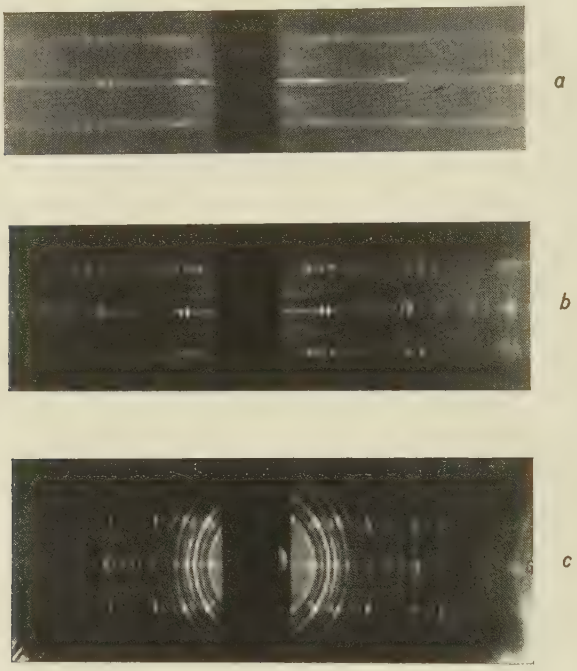
lich sein. Eine Deutung dieses scheinbaren Widerspruches kann man darin sehen, daß sich aus Talk bei den genannten Temperaturen die oben als $M_1$ und $M_2$ bezeichneten Modifikationen bilden, die leicht mit Klinoenstatit verwechselt werden können, weil (wie S. 12 beschrieben) die Röntgenogramme von $M_1$ und $M_2$ und Klinoenstatit in bezug auf die Lage der Linien sehr ähnlich sind. Es ist daher zu vermuten, daß in den von den genannten Autoren als Klinoenstatit angesprochenen Substanzen tatsächlich die instabilen Modifikationen $M_1$ und $M_2$ vorgelegen haben. Analoges dürfte für die von B. u. S. (Tafel 3, S. 90)[10]) bei Temperaturen bis 1200° aus MgO und Quarzpulver hergestellten Stoffe gelten.

Für eine Zuordnung einer der Modifikationen $M_1$, $M_2$ oder Mesoenstatit zu einer der von Allen, Wright und Clement[12]) angegebenen $MgSiO_3$-Modifikationen liegen bisher nicht genügend Unterlagen vor. Möglicherweise ist aber eine der beiden $M_1$- und $M_2$-Modifikationen mit der β'-Modifikation von Allen, Wright und Clement[12]) identisch, denn nach M. Pulfrich[18]) bildet sich diese β'-Modifikation aus dem Talk beim Erhitzen bis 1200°, was ja für die $M_2$-Modifikation ebenfalls zutrifft.

Schwerer wiegend scheint ein Argument zu sein, das aus dem Befund von B. u. S.[10]) gegen die hier vertretene Behauptung der Enantiotropie der drei Hauptmodifikationen abgeleitet werden könnte. Nach B. u. S. kann nämlich eine Umwandlung von Mesoenstatit (von ihnen Protoenstatit genannt) in Klinoenstatit auch bei Zimmertemperatur stattfinden, woraus B. u. S. auf die Monotropie zwischen Mesoenstatit und Klinoenstatit schlossen. Sieht man sich aber die Versuchsergebnisse von B. u. S. näher an, so findet man, daß nur solche Mesoenstatite bei Zimmertemperatur spontan in Klinoenstatit übergehen, die vorher über 1300° erhitzt waren, und die Autoren geben selbst an (S. 77), daß langsam abgekühlte Mesoenstatite diese Umwandlung nicht zeigen. D. h., daß sich nur ein solcher Mesoenstatit freiwillig in Klinoenstatit umwandelt, der vorher auf eine Temperatur oberhalb seines Umwandlungspunktes von 1270° erhitzt und dann außerdem nicht zu langsam abgekühlt worden ist. Während nun B. u. S. aus diesem Befund auf Metastabilität des Mesoenstatits schließen, kommt man auf Grund der jetzt beobachteten Rückwandelbarkeit des Klinoenstatits in Mesoenstatit zwangsläufig zur Behauptung der Stabilität des Mesoenstatits zwischen ~900° und 1270°. Die Instabilität der hocherhitzten und nicht langsam abgekühlten Mesoenstatitproben kann mit der Annahme erklärt werden, daß der an sich stabile Mesoenstatit beim Erhitzen über seinen Umwandlungspunkt durch Energieaufnahme in ein metastabiles Gebilde übergeht und daß nun diese Form aus bisher nicht näher angebbaren Gründen — wobei u. U. die von B. u. S. aufgefundene, die Kryställchen umhüllende Glashaut eine wesentliche Rolle spielen mag — sowohl an der Umwandlung in die für den höheren Energieinhalt charakteristischen Klinoenstatit-Modifikation als auch — bei schneller Abkühlung — an einer Abgabe der überschüssigen Energie an die Umgebung gehindert ist. Erst irgendein, ebenfalls nicht näher zu definierender Anlaß, z. B. Pulvern, kann später auch bei gewöhnlicher Temperatur Ursache sein zu einer Mobilisierung der aufgespeicherten Energie, was sich dann gemäß der Ostwaldschen Stufenregel darin äußert, daß die Überschußenergie zunächst zur Bildung der dem höheren Energieinhalt entsprechenden Klino-

[18]) Ber. dtsch. keram. Ges. **18**, 177 [1937].

Beim Erhitzen des Anthophyllits wird sich auch aus je zwei benachbarten Hydroxylgruppen ein Mol. Wasser bilden, und das verbleibende Sauerstoffion wird dann dazu verwendet werden, jede zweite, zwischen den beiden Hydroxylplätzen gelegene Si-O-Si-Brücke zu sprengen. Gleichzeitig mit der Wasserabgabe wird, wie in Teil I gezeigt, ein Mol. Kieselsäure frei. Tritt dieses Mol. Kieselsäure an der anderen, bisher nicht aufgesprengten Si-O-Si-Bindung im Ring aus, so bleiben Kettenstücke der Zusammensetzung $Si_7O_{21}^{14-}$ mit 14 negativen Ladungen und zwei freien Valenzen übrig, wie sie in Abbild. 7b




Abbild. 8. a) Drehaufnahme einer Anthophyllitfaser (Faserachse-Drehachse). b) Drehaufnahme einer durch Glühen der Anthophyllitfaser bei 1050° hergestellten Enstatitfaser. c) Drehaufnahme einer durch Glühen der Enstatitfaser bei 1250° hergestellten Mesoenstatitfaser.

durch verstärkte Linien angedeutet sind. Rücken diese Kettenstücke, die sicherlich weniger beweglich als die kurzen Talkbruchstücke sind, durch seitliche Verschiebung aneinander, dann entstehen gerade, für den Bau des Enstatits und offenbar nur für den des Enstatits charakteristische unendliche Ketten. Solange diese Kettenausbildung noch nicht vollständig stattgefunden hat, muß, wie es auch S. 9 für kurz geglühten Anthophyllit beschrieben wurde, die Löslichkeit noch ziemlich groß sein. Sind aber die unendlichen Ketten erst einmal ausgebildet, dann findet keine Lösung mehr statt.

Falls die eben entwickelte Vorstellung den wirklichen Vorgang bei der Umwandlung des Anthophyllits in Enstatit richtig wiedergibt, mußte es

möglich sein, auf röntgenographischem Wege einen Beweis hierfür zu erbringen. Nach dem beschriebenen Mechanismus müßte ja die Kettenrichtung in den aus dem Anthophyllit entstehenden Enstatitkrystallen dieselbe sein, wie im Anthophyllit selbst.

Daß das wirklich der Fall ist, konnte durch Drehaufnahme einer Anthophyllitfaser und eines aus derselben Faser durch Erhitzen hergestellten Enstatits einwandfrei bewiesen werden.

Für diese Versuche wurde eine gut ausgebildete, etwa $^1/_2$ mm dicke und etwa 3 cm lange Faser des Anthophyllits aus Finnland (s. S. 10) verwendet. Diese Faser wurde, nachdem sie durch Tränken mit Collodiumlösung mechanisch etwas stabiler gemacht war, an Stelle der sonst verwendeten Glasstäbchen in die Kamera eingesetzt und während der Aufnahme (1 Stde. 50 Min.) gedreht. Das erhaltene Röntgenbild (Abbild. 8a) entspricht einer reinen Drehkrystall- oder Schichtlinien-Aufnahme. Daß die Faser- und damit auch die Dreh-Achse bei dieser Aufnahme mit der Richtung der Doppelketten im Anthophyllit übereinstimmte, ergab die Berechnung der Identitätsperiode c aus dem Schichtlinienabstand. Sie wurde zu c = 5.29 Å gefunden; in Übereinstimmung mit den Angaben von B. E. Warren u. D. I. Modell[1]), nach deren Untersuchung die Identitätsperiode des Anthophyllits in Richtung der Doppelketten c = 5.27 Å ist.

Die eben zur Aufnahme benutzte Faser wurde nun auf einem Tonplättchen im Ofen 18 Stdn. auf 1050° erhitzt, wobei der Anthophyllit in Enstatit übergeht, und dann nach Präparation mit Collodiumlösung wieder in die Kamera gebracht und während der Aufnahme ($2^1/_2$ Stdn.) gedreht. Das erhaltene Röntgenbild gibt Abbild. 8b wieder. Man erkennt zunächst das Vorliegen einer reinen Drehaufnahme. D. h., in der Faser liegen die Kryställchen wie in einem Einkrystall streng parallel. Die Äquatorlinien stimmten eindeutig mit Linien des Enstatits überein, und die Identitätsperiode der Drehachse berechnet sich aus dem Schichtlinienabstand zu 5.25 Å. Da diese Kantenlänge eindeutig mit der von B. E. Warren u. D. I. Modell[20]) für die zur $SiO_4$-Kettenrichtung im Enstatit parallelen Elementarkante c = 5.20 Å bestimmten übereinstimmt, ist mit Sicherheit zu folgern, daß bei der Umwandlung von Anthophyllit in Enstatit die Richtung der $SiO_4$-Tetraederketten erhalten bleibt und der oben angegebene Umwandlungsmechanismus das Richtige trifft.

Um nun außerdem noch etwas über die Beziehungen zwischen der Struktur des Enstatits und des Mesoenstatits zu erfahren, wurde die eben in Enstatit umgewandelte Anthophyllitfaser noch einmal 5 Stdn. auf 1250° erhitzt, wobei, s. S. 9, die Umwandlung von aus Anthophyllit gebildetem Enstatit in Mesoenstatit erfolgt. Nach dieser Behandlung war die vorher elastische Faser äußerst zerbrechlich geworden und verriet schon dadurch, daß eine tiefergehende Umwandlung im Krystallgitter stattgefunden haben mußte. Die in derselben Weise wie vorher hergestellte Drehaufnahme (Abbild. 8c) bestätigte diese Vermutung. Das erhaltene Bild ist das einer typischen sogenannten Faseraufnahme. In der Faserachse liegen keineswegs

---

[20]) Ztschr. Kristallogr. **75**, 1 [1930].

mehr alle krystallographisch gleichen Achsen parallel zueinander. Deutlich verraten die schwachen Debye-Ringe auf der Aufnahme, daß schon ein erheblicher Grad von Unordnung in der „Faser" herrscht. Die trotzdem noch deutlich erkennbaren Schichtlinien haben ihren Grund vielleicht in der durch die frühere Faserrichtung rein mechanisch aufgezwungenen Ordnung. Aus der schwach ausgebildeten ersten (neuen) Schichtlinie errechnet sich die Identitätsperiode der Drehachse zu 10.48 Å entgegen 5.25 Å beim Enstatit. Dieselbe Identitätsperiode aus dem Abstand der zweiten Schichtlinien berechnet, liefert denselben Wert von 10.48 Å. Die Identitätsperiode der Drehachse hat sich also beim Übergang Enstatit → Mesoenstatit verdoppelt. Daß die erhaltene Aufnahme tatsächlich eine Aufnahme von Mesoenstatit ist, geht daraus hervor, daß alle Äquatorreflexe mit Linien von Debye-Aufnahmen des Mesoenstatits übereinstimmen. Da eine vollständige Indizierung der Debye- und der zuletzt genannten Faser-Aufnahme nicht gelungen ist, kann über den bei der Umwandlung von Enstatit in Mesoenstatit ablaufenden Mechanismus noch nichts Näheres ausgesagt werden.

## Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß sich der Anthophyllit beim Erhitzen auf 900° unter Abgabe von Wasser und Freiwerden von einem Mol. $SiO_2$ nach der Gleichung

$$Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2 \rightarrow 7MgSiO_3 + SiO_2 + H_2O$$

in Enstatit umwandelt. Beim weiteren Erhitzen auf 1050° lagert sich der Enstatit in die von Haraldsen entdeckte Modifikation des $MgSiO_3$ um, für die der Name Mesoenstatit vorgeschlagen wird. Während der Anthophyllit direkt in Enstatit übergeht, erleidet der Talk $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ beim Erhitzen auf 900° zunächst einen vollständigen Zerfall in seine Komponenten MgO und $SiO_2$ (und Wasser), aus denen sich bei längerem Erhitzen auf 900° eine als $M_1$ und bei 1020° eine als $M_2$ bezeichnete $MgSiO_3$-Modifikation bildet, die schließlich von 1250° ab ebenfalls in Mesoenstatit übergeht. Ganz analog verhalten sich durch Fällung von Mg-Salzlösungen mit $Na_2SiO_3$ und anschließender $CO_2$-Behandlung hergestellte amorphe Fällungen von $MgSiO_3$. Es wird gezeigt, daß die drei $MgSiO_3$-Modifikationen Enstatit, Mesoenstatit und Klinoenstatit stabile, enantiotrope Modifikationen des Magnesium-metasilikats sind. Der Enstatit ist bis ~900°, der Mesoenstatit zwischen ~900° und ~1270°, der Klinoenstatit oberhalb ~1270° stabil. Die Modifikationen $M_1$ und $M_2$ sind vielleicht metastabile Formen des $MgSiO_3$. Es wird der Umwandlungsmechanismus des Talks und des Anthophyllits auf der Grundlage ihres Krystallbaues diskutiert und der vorgeschlagene Mechanismus mit Hilfe von Drehkrystallaufnahmen bewiesen. Die Umwandlung Enstatit → Mesoenstatit wird ebenfalls mit Drehkrystallaufnahmen verfolgt.

## Lebenslauf.

Am 10. November 1913 wurde ich, Theodor, Robert, Gerhard Rogge, als Sohn des am 29. Mai 1916 im Reservelazarett Tempelhof verstorbenen Kaufmanns und Chemikers Walther Rogge, zu Berlin geboren. Nach Beendigung der Vorschule besuchte ich zunächst das Reform-Realgymnasium in Friedenau, später dann die Friesen-Oberrealschule zu Berlin-Charlottenburg, an der ich Ostern 1934 die Reifeprüfung bestand. Meiner Neigung folgend, begann ich in Berlin mit dem Chemiestudium und legte hier das Verbandsexamen ab. Das Verbandshauptexamen bestand ich am 2. 11. 37 in Heidelberg. Seitdem arbeitete ich wieder in Berlin an meiner Doktorarbeit.